

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-527143
(P2001-527143A)

(43) 公表日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-526567(P2000-526567)
(86) (22) 出願日 平成10年12月14日(1998. 12. 14)
(85) 翻訳文提出日 平成12年6月21日(2000. 6. 21)
(86) 国際出願番号 PCT/EP98/08193
(87) 国際公開番号 WO99/33897
(87) 国際公開日 平成11年7月8日(1999. 7. 8)
(31) 優先権主張番号 197 57 622. 2
(32) 優先日 平成9年12月23日(1997. 12. 23)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, TR, US

(71) 出願人 ヘンケル・コマンドिटツゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
HENKEL KOMMANDITGES
ELLSCHAFT AUF AKTIE
N
ドイツ連邦共和国デー40191 デュッセルドルフ
(72) 発明者 アヒム・ヒューベナー
ドイツ連邦共和国デー21220ゼーヴェタル、アルター・ポストヴェーク87番
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 照射により硬化可能な貼合せ用接着剤

(57) 【要約】

本発明は、フィルムおよび材料を製造するための、成分A、BおよびCを含有する接着剤の使用であって、成分Aが、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物を含有し、成分Bが、少なくとも3つのOH基を有し、および成分Cが、100~600nmの波長を有する光に露光の後に、成分AおよびBの重合を開始する光開始剤を含有する接着剤の使用に関する。本発明の接着剤を使用して、高い耐熱性、低い移動性および高い可撓性を有する複合フィルムを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも3種の成分A、BおよびCを含有する接着剤のラミネートフィルム製造のための使用であって、

- a) 成分Aが、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物を含有し、
- b) 成分Bが、少なくとも3つのOH基および400未満の分子量を有する化合物を含有し、
- c) 成分Cが、100～600nmの波長を有する光に露光の後に、成分AおよびBの重合を開始する光開始剤を含有する接着剤の使用。

【請求項2】 接着剤が、成分Dを含有し、

- d) 成分Dが、少なくとも2つのOH基および少なくとも400の分子量を有することを特徴とする請求項1に記載の使用。

【請求項3】 成分Aが、400未満の分子量を有することを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】 成分Aが、400を超える分子量を有することを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

【請求項5】 3～6個のOH基を有するアルコールが、成分Bとして存在することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の使用。

【請求項6】 グリセロール、トリエチロールプロパン、トリメチロールプロパンもしくはペンタエリトリールまたはそれらの2もしくはそれ以上の混合物からなる群から選択されるアルコールが、成分Bとして存在することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の使用。

【請求項7】 トリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨウドニウム塩からなる群から選択される光開始剤が、成分Cとして存在することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の使用。

【請求項8】 ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオールまたはポリウレタンポリオールからなる群から選択された化合物が、成分Dとして存在することを特徴とする請求項2～7のいずれかに記載の使用。

【請求項9】 接着剤が、

1 ～ 9 8 重量 % の成分 A

1 ～ 1 0 重量 % の成分 B および

1 ～ 1 0 重量 % の成分 C .

を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の使用。

【請求項 1 0】 接着剤が、成分 E を含有し、

e) 成分 E が、エポキシ基ではないカチオン重合性官能基を有する化合物または

2 もしくはそれ以上の化合物の混合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のい

ずれかに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、ラミネートフィルムを製造するための3成分A、BおよびCを含有する接着剤に関する。接着剤の成分Aは、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物を少なくとも1種含有し、成分Bは、少なくとも3つのOH基および400未満の分子量を有する化合物を少なくとも1種含有し、成分Cは、100～600nmの波長を有する光に露光の後に成分AおよびBの重合を開始する光開始剤を少なくとも1種含有する。

【0002】

(背景技術)

接着剤の分野、特にウェブ形態材料において、短い硬化時間および貼合せに使用される接着剤のより短い応答時間に対する要求が増加している。広く市販されている通常の接着剤は、一般に添加硬化剤または湿分による反応を通して比較的ゆっくりと硬化するポリウレタン、アクリレートまたはエポキシバインダーからなる。このような市販の接着剤の通常の硬化時間は約4～約21日である。しかしながら、ラミネートフィルムの最大強度に達成するためのこれほど長い硬化時間は通常望ましくない。

【0003】

ラミネートフィルムには、製造、加工および使用の間に、通常他の接着材料によって生じないまたはラミネートフィルム中で生じるのと同じ程度には生じない応力が多くかかる。ラミネートフィルムの製造の間に、可撓性および表面構造において部分的に異なる材料が相互に接着される。その材料は、通常、紙、プラスチック、金属または酸化金属（特に、遷移金属酸化物）または金属箔（特にアルミニウム箔）によって真空蒸着により被覆されたプラスチックのウェブ形態の材料である。

【0004】

製造、加工および使用の間、ラミネートフィルムには、多くの機械的な応力がかかり、そのことから、材料の間の接着を導く接着剤の機械的性質に厳しい要求

がかかる。接着されうるウェブ形態材料は、通常、製造、加工および使用の間に引張および曲げ応力が絶えずにかかる高い可撓性を有する材料であり、接着剤自体は、接着結合の損傷または破損なしに、生じる応力に耐えることができる充分に高い可撓性を有さなければならない。

【0005】

しかしながら、さらに、接着剤は、ラミネートフィルムを分離しないで、ラミネート表面に垂直にかかる引張応力に耐えることができるように、高い剥離強度を示すことも期待される。

【0006】

さらに、接着剤は、通常の適用のための接着剤の性能より優れて、結晶化挙動および変色に関してのさまざまな基準を満たすことが期待される。例えば、透明プラスチックフィルムの接着において、ラミネートフィルムは、接着剤の結晶化によって曇らないで透明のままであることも期待される。さらに、接着剤は、UV光の下で、ラミネートフィルムの長期の貯蔵でさえ、着色した副生物を形成してはいけない。

さらに、ラミネートフィルムは、ほんの短い時間の後に高い耐熱性を示すことが期待される。この性質は、ラミネートフィルムが、例えば、製造および充填サイクルを短縮する観点からまだ温かい間に製品を包装するのに使用される場合に、特に重要である。しかしながら、耐熱性は、例えばラミネートフィルムに既に少なくとも部分的に巻きつけられた材料が、加熱される場合にも重要である。

【0007】

接着剤の重合反応を開始するために要求される透明性を有さないフィルムの接着に問題が通常存在する。それゆえに、一体に接着されうるフィルムが、不透明な材料である場合、接着被覆フィルムは、接着面を第2フィルムに接着する前に接着面を照射しなければならない。この方法は、第2フィルムへの接着が、接着剤の重合、すなわち硬化がまだ完全でないときに行われることを条件としている。しかしながら、接着剤は、第2ウェブが付着することを確実にする時間でさえ、十分な接着を進行できなければならない。

【0008】

ラジカル重合接着剤は、しばしばあまりにも速く硬化し、不十分な初期接着を示す一方で、カチオン重合接着剤は、第1フィルムに適用される接着層を照射し、第2フィルムを次いで適用する貼合せ工程に役立つ。このことは、通常、カチオン重合性接着剤が、ラジカル重合性接着剤より遅い硬化速度を有することに原因する。しかしながら、市販の接着剤の他のよくある欠点は、接着結合が完全に硬化する時間は、この接着技術の実施的な適用にはあまりにも長すぎる。

【0009】

ラミネートフィルムのために重要性が増している質的基準は、「移行物」が実質的に存在しないことである。移行物は、ラミネートフィルムの低分子量成分であり、一方で、ラミネート内で不動でない、すなわちラミネート内を移動でき、他方で、ラミネートで包まれた材料内へラミネートから拡散することができるものと理解されている。このような低分子量成分は、生物、特にヒトへの身体健康に影響を及ぼすので、実質的に移行物がないラミネートフィルムを提供する必要がある。

【0010】

DE-U 94 20 640は、OH末端ポリウレタン、エポキシ化合物および光開始剤を含有する照射硬化組成物に関する。この明細書は、貼合せ接着剤として使用される場合に、高い初期接着力および高い極限接着力の両方によって特徴づけられる単一段階の照射硬化接着剤組成物を記載している。

【0011】

EP-A 0 688 804は、多成分カチオン硬化性エポキシ組成物およびこれらの組成物を硬化するための方法を記載している。この明細書は、ルイス酸および／またはブレンステッド酸を照射の下で形成する化合物、エポキシ基を有するカチオン重合性モノマーおよび柔軟剤、遅延剤、ラジカル重合性モノマー、促進剤および変性剤からなる群から選択される少なくとも1種の他の成分からなる混合物を基本成分として通常含有するさまざまな態様のカチオン硬化性エポキシ組成物を記載している。少なくとも200～20000g/moleの分子量を有するアルコールおよびグリコールが、柔軟剤として記載されている。

【0012】

DE-A 43 40 949は、カチオン硬化性エポキシ組成物およびその使用を記載している。この明細書は、少なくとも1種の遅延剤、少なくとも1種の促進剤、少なくとも1種のフェロセニウム錯体塩およびエポキシ基を有する少なくとも1種の環脂式化合物を、典型的な助剤および添加剤と共に含有して、光開始されるカチオン硬化性エポキシ組成物を記載している。

【0013】

従来技術で示される接着剤は、ラミネートフィルムの製造に使用される接着剤が満たすことが期待される要求すべてを満たしていない欠点を通常伴っている。したがって、迅速硬化接着剤は、エポキシ化合物およびポリウレタンポリオールから製造できるが、例えば食品の製造または医療器具の殺菌のために要求されるほど良好な耐熱性ではない。

【0014】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする課題)

したがって、本発明によって解決しようとする課題は、ラミネートフィルムの製造、加工および使用の間に伴うさまざまな応力に耐え、速い硬化時間および高い剪断および剥離強度を有するラミネートフィルムの製造のための接着剤を提供することである。本発明が解決しようとするさらなる課題は、高い耐熱性および最小の移行物含量（低分子量ポリオール）によって特徴づけられるラミネートフィルムを得ることができるラミネートフィルムの製造用接着剤を提供することである。

【0015】

(その解決方法)

上記の問題は、以下に記載の少なくとも3種の成分A、BおよびCを含有する接着剤によって解決された。

本発明は、少なくとも3種の成分A、BおよびCを含有する接着剤のラミネートフィルム製造のための使用であって、

- a) 成分Aが、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物を含有し、
- b) 成分Bが、少なくとも3つのOH基および400未満の分子量を有する化合

物を含有し、

c) 成分Cが、100～600nmの波長を有する光に露光の後に、成分AおよびBの重合を開始する光開始剤を含有する接着剤の使用に関する。

【0016】

本発明の第1の態様において、成分A、BおよびCを含有する接着剤は、ラミネートフィルムの製造に使用される。成分Aは、少なくとも1つのエポキシ基を含有する少なくとも1種の化合物またはその化合物の2種もしくはそれ以上の混合物である。

【0017】

本発明における「エポキシ基」は、オキシラン環を有する官能基である。そのようなエポキシ基は、当業者に既知の方法によってカチオン開始剤の存在下で重合されうる。本発明に使用される成分Aは、単独の成分として少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物を含有してよいが、少なくとも1つのエポキシ基を有する2もしくはそれ以上の化合物の混合物を成分Aとして使用できる。

【0018】

成分Aの一部として存在する少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物が、たった1つのエポキシ基を有する場合、ポリマー合成に充分である。しかしながら、接着フィルムのより高い架橋度を得る観点から、少なくとも部分的に、成分Aの構成成分として分子中に1を超えるエポキシ基を有する化合物を1もしくはそれ以上使用することが望ましい。本発明における成分Aの一部として使用される化合物は、有利には、1分子につき約4までのエポキシ基を含有する。特に好ましい態様において、成分A全体の平均エポキシ基含量は、約1～2.5、特に約1.5～約2.0である。

【0019】

基本的には、低分子量エポキシドは、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物として使用されるが、比較的高分子量エポキシドまたは低分子量および比較的高分子量エポキシドの混合物が、成分Aとして使用されうる。

【0020】

本発明における「低分子量化合物」は、約400を超えない分子量を有する少

なくとも1つのエポキシ基を有する化合物である。少なくとも1つのエポキシ基および400を超える分子量を有する化合物は、対応して、本明細書において、「比較的高分子量化合物」と記載される。

【0021】

少なくとも1つのエポキシ基を有する比較的高分子量化合物は、例えばポリマー鎖末端にエポキシ基を有するが、エポキシ基がポリマー主鎖内またはポリマー側鎖に結合してよい。1を超えるエポキシ基を有する化合物の場合、対応する比較的高分子量化合物は、ポリマー主鎖に関して2またはそれ以上の上記配置でエポキシ基を有し得る。したがって、1を超えるエポキシ基を有する化合物は、例えば1つの末端および1つの側鎖エポキシ基、またはポリマー主鎖中の1つのエポキシ基および1つの側鎖エポキシ基を有し得る。

【0022】

本発明に従って成分Aとしての使用に適した少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物は、例えば脂環式エポキシドである。脂環式エポキシドの例は、ビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)-オキサレート、ビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)-アジペート、ビスー(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)-アジペートおよびビスー(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)-ピメレートであり、上記化合物の2またはそれ以上の混合物も使用されうる。

【0023】

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールボキレート、例えば3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールカルボン酸、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサノールカルボン酸、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールカルボン酸、3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサノールカルボン酸、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサノールカルボン酸もしくは類似物またはそれらの2もしくはそれ以上の混合物も適して

いる。

【0024】

本発明に従って使用されうる他の適したエポキシドは、例えば多価フェノールから得られるグリシジルエーテル、例えば2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)-プロパンのジグリシジルエーテルである。

【0025】

商業的に入手可能な少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物も、有利に使用されうる。そのような化合物の例は、オクタデシレンオキシド、エピクロヒドリン、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、EPON 828, EPON 1004 および EPON 1010 (Shell Chemical Co.製); DER-331, DER-332 および DER-334 (Dow Chemical Co.製)), ビニルシクロヘキセンジオキシド(例えば、ERL-4206 (Union Carbide Corp.製)), 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ERL-4221 (Union Carbide Corp.製)), 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ERL-4201 (Union Carbide Corp.製)), ビス-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)-アジペート(例えば、ERL-4289 (Union Carbide Corp.製)), ビス-(2,3-エポキシシクロペンチル)-エーテル(例えば、ERL-0400 (Union Carbide Corp.製)), 脂肪族プロピレン-グリコール変性エポキシ樹脂(例えば、ERL-4050 または ERL-4052 (Union Carbide Corp.製)), ジペンテンジオキシド(例えば、ERL-4269 (Union Carbide Corp.製)), エポキシ化ポリブタジエン(例えば、OXIRON 2001 (FMC Corp.製)), エポキシ官能基含有シリコン樹脂、難燃性エポキシ樹脂(例えば、DER-580 (Dow Chemical Co.製)), フェノール-ホルムアルデヒドノボラックのブタジエン-1,4-ジオールジグリシジルエーテル(例えば、DEN-431 または DEN-438 (Dow Chemical Co.製))およびレゾルシノールジグリシジルエーテル(例えば、KOP OXITE (Koppers Co., Inc.製))である。

【0026】

少なくとも1つのエポキシ基を有する他の適した化合物は、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和エポキシ化合物の重合によって得られるエポキシ基含有ポリマーである。そのようなエポキシ官能エチレン性不飽和化合物の例は、グリシドールのアクリレート、例えばグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートである。これらの化合物は、有利には、いかなるエポキシ基も有さない少なくとも1つの他のエチレン性飽和化合物と共重合されうる。エポキシ基を有するポリウレタンも適している。そのようなポリウレタンは、対応のポリウレタンが、その後例えば1-ヒドロキシ-2,3-エポキシプロパンまたは他の適したエポキシドと反応する少なくとも1つの遊離イソシアネート基を有するようにイソシアネート基とOH基の化学量論量比を選択して、例えばOH官能ポリエステルまたはポリエーテルを多価イソシアネートと反応させて得られる。

【 0 0 2 7 】

成分Aは、通常、1つだけのエポキシ基を有する化合物を約30重量%まで、好ましくは約10重量%まで含有する。2またはそれ以上のエポキシ基を有する化合物の含量は、約50重量%まで、好ましくは約10～40重量%までであり、成分A中の3またはそれ以上の官能性を有するエポキシドの含量は、約10重量%までである。

接着剤全体に基づいて、成分Aの含量は、約5～60重量%、好ましくは約10～40重量%である。

【 0 0 2 8 】

本発明にしたがって使用される接着剤中に存在する成分Bは、少なくとも3つのOH基および400未満の分子量を有する化合物を含有する。

三官能化合物、すなわち3つのOH基を有する化合物の含量は、接着剤全体に基づいて約1～10重量%である。

適したOH含有化合物は、例えば高級アルコール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトールおよび糖アルコールおよび個々の上記化合物のオリゴマーエーテルまたは2もしくはそれ以上の上記化合物の混合物のオリゴマーエーテルである。

【 0 0 2 9 】

さらに、4個までの炭素原子を有するアルキレンオキシドと低分子量多価アルコールの反応生成物は、ポリエステルを製造するためのポリオール成分として使用されうる。適した反応生成物は、約400を超えない分子量を有するオリゴエーテルポリオールを形成する、例えば、多価アルコール（例えば、グリセロール、トリメチロールエタンおよび／もしくはトリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたは糖アルコール）と上記アルキレンオキシドの反応生成物である。

【0030】

本発明で使用される接着剤は、成分Cとして、光開始剤または2もしくはそれ以上の光開始剤の混合物を含有する。光開始剤は、照射によってエポキシ基の重合を開始できる。電磁波の影響下で、特に光の影響下で、ルイスまたはブレンステッド酸を生成する光開始剤が、この目的に特に適している。

【0031】

本発明によれば、錯体オニウム化合物は、光の影響下で、ルイス酸および／またはブレンステッド酸を生成する光開始剤として好ましく使用される。基本的に、いかなる光感受性芳香族スルホニウムまたはヨウドニウム塩も重合反応の光誘導開始に適している。トリスアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリスアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート（例えば、Cyracure（登録商標） UVI-6974 および UVI-6990（UCC製、イギリスDanbury））およびビス（4，4-ジメチルペンジル）-ヨウドニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）-ボレート（UV CATA 200（Rhône-Poulenc製、フランスSaint-Fons））が特に適している。

【0032】

本発明において使用される光開始剤は、約100～約600nmの波長の光を照射した後、成分Aの重合を開始できる。本発明の好ましい態様において、重合は、約150～約500nm、例えば約200～約480nmの波長の光を照射した後に、重合を開始する。

【0033】

本発明に従って使用される接着剤は、少なくとも2つのOHおよび少なくとも

400の分子量を有する化合物または2もしくはそれ以上のそのような化合物の混合物を、成分Dとして含有しうる。

成分Dとしての使用に適している化合物は、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリビニルアセチルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリメタクリレートポリオールまたは適したアクリレート塩およびメタクリレートのコポリマーまたは上記のポリオールの2もしくはそれ以上の混合物である。

【0034】

成分Dとして使用される化合物は、好ましくは約400～約10,000の分子量、さらに好ましくは約400～約2000の分子量を有する。

本発明によれば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリウレタンポリオールは成分Dとして特に好ましい。

【0035】

成分Dとして適しているポリエステルポリオールは、好ましくは約400～10,000の分子量(Mn)を有するポリエステルである。好ましいポリエステルポリオールは、例えば低分子量アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール、グリセロールまたはトリメチロールプロパン)の反応によって、ポリカルボン酸またはそのような酸の2もしくはそれ以上の混合物との重縮合によって製造されうる。例えば、2価および/もしくは3価アルコールを、ジカルボン酸および/もしくはトリカルボン酸またはそれらの反応性誘導体と縮合して、ポリエステルを形成する。適したジカルボン酸、例えばコハク酸および1,6個までの炭素原子を有する高級の同族体、不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸またはフマル酸、芳香族ジカルボン酸、特に異性体フタル酸、例えばフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸である。適したトリカルボン酸は、例えば、クエン酸およびトリメリット酸である。脂肪族ポリカルボン酸、例えばアジピン酸、グルタミン酸、ピメリン酸、芳香族酸、例えばナフタレンジカルボン酸、シクロアルキル酸、例えばシクロヘキサンジカルボン酸、またはヘテロ原子(例えば、SまたはN)含有酸、ジグリコール酸、エチルエーテル-2,2

ージカルボン酸またはチオジグリコール酸も適している。

【 0 0 3 6 】

ポリエステル製造のために適している他のポリオールは、1分子につき2～4個のOH基を有する脂肪族アルコールである。OH基は、好ましくは1級であるが、2級であってもよい。適した脂肪族アルコールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘプタン-1, 7-ジオール、オクタン-1, 8-ジオールおよびその高級同族体または異性体、それぞれの場合に1つのCH₂基による炭化水素鎖の段階的延長により、または炭素鎖に分枝を導入することにより当業者によって得られるものである。高級アルコール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、および上記物質のオリゴマーエーテルまたは2もしくはそれ以上のエーテルの混合物の形態のオリゴマーエーテルも適している。

【 0 0 3 7 】

さらに、4個までの炭素原子を有するアルキレンオキシドとの低分子多価アルコールの反応生成物も、ポリエステルを製造するためのポリオール成分として使用されうる。適した反応生成物は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、異性体ブタンジオールまたはヘキサジオールとエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドの反応生成物である。ポリエーテルポリオールを形成する多価アルコール（例えば、グリセロール、トリメチロールエタンおよび／またはトリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたは糖アルコール）と上記アルキレンオキシドの反応生成物も適している。さらに、低分子量の多価アルコールと4個までの炭素原子を有するアルキレンオキシドとの反応生成物も、ポリエステルを製造するためのポリオール成分として使用されうる。適した反応生成物は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、異性体ブタンジオールまたはヘキサジオールとエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドの反応生成物である。ポリエーテルポリオールを形成する多価アルコール（例えば、グリセロール、トリメチロールエタンおよび／またはトリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまた

は糖アルコール)と上記アルキレンオキシドの反応生成物も適している。ポリエステルを製造するために特に適しているポリオールは、約100~5000、好ましくは約200~約3000の分子量を有するポリエーテルポリオールである。約300~約2500の分子量を有するプロピレングリコールが、本発明の目的のために特に好ましい。例えば、テトラヒドロフランの重合によって得られるポリエーテルポリオールも適している。

【0038】

本発明において成分Dとして好ましく使用されるポリマーの群は、ポリウレタンポリオールである。本発明において、ポリウレタンポリオールは、2価および/またはそれ以上の価数のアルコールとポリイソシアネートの重付加によって得られる化合物と理解される。少なくとも2つのヒドロキシ基を有する約300~10,000、好ましくは約800~5000の分子量のポリエステルおよび/またはポリエーテルが、ポリウレタンの製造のためのポリオールとして通常選択される。本発明にしたがって使用できるポリウレタンの製造に適したポリエステルは、少なくとも二官能イソシアネートとの反応によって鎖延長されるOH末端ポリエステルである。それには、例えば、上記のポリエステルが含まれる。

【0039】

ポリウレタンを製造するためにポリオール成分としての使用に適しているポリエステルの製造に使用されうる他のジヒドロキシ化合物は、例えばブタン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ブタン-2,3-ジオール、2,2-ジエチルプロパン-1,3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1,3-ジオール、異性体オクタンジオール、エチレン性不飽和二官能化合物、例えばヘプテンジオール、オクテンジオールおよびNまたはSヘテロ原子含有二官能化合物、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、チオエチレングリコール、ジエタノールアミンもしくはN-メチルジエタノールまたは2種もしくはそれ以上のそれらの混合物である。

【0040】

ポリウレタンを製造するために、通常、ジオールを、対応する少なくとも二官能イソシアネートと反応させる。本発明において使用されるイソシアネートは、

脂肪族または芳香族であってよく、約4～40個の炭素原子を有し得る。適したイソシアネートの例は、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1,8-オクタレンジイソシアネート、1,10-デカレンジイソシアネート、例えば脂肪酸の二量化および対応のその後の官能化によって得られるジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートおよびそれらの混合物、1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,4-または4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびそれらの混合物、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネート、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,3-または-1,4-フェニレンジイソシアネート、2,2-ジフェニルメタンジイソシアネートまたは4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートまたは上記ジイソシアネートの2もしくはそれ以上の混合物である。成分Aに存在するポリウレタンを製造するための他の適したイソシアネートは、例えばジイソシアネートのオリゴマー化によって得られる三官能または高級ポリイソシアネートである。そのような三官能およびそれ以上の価数のポリイソシアネートの例は、HDIもしくはIPDIのトリイソシアヌレートまたはそれらの混合トリイソシアヌレートである。

【0041】

一般に、成分Dとして使用されるポリマーの平均分子量は、400より低いことはない。ポリマーが、一般に合成に選択される特定の方法に依存して、統計的な分子量分布を有するので、「平均分子量」の表記は、成分Aに存在するポリマー分子量の数平均(M_n)に関連する。このことから、上記の400の値より低い分子量を有する個々のポリマー分子が存在してもよい。

【0042】

成分A、BおよびCならびに任意のDに加えて、本発明において使用される接着剤は、他の成分Eを含有してもよい。成分Eは、エポキシ基でないカチオン重合性官能基を有する少なくとも1つの化合物またはその化合物の2もしくはそれ

以上の混合物を含有する。そのような化合物の例は、オレフィン、ビニルエーテル、ビニルアレン、特にスチレンおよびヘテロ環化合物、例えばエーテル、チオエーテル、エステルまたはアセタールである。例えば、アルコール、好ましくはポリオールのエーテル化から形式的に得られるビニルエーテルおよびビニルエーテル（実際には、ビニルエーテルの工業的製造において出発物質として一般にアセチレンが使用される）およびビニルスチレンが、本発明の目的に好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明において成分Eとして使用に適している、エポキシ基でないカチオン重合性官能基を少なくとも1つ有する化合物は、1つまたは好ましくは複数のカチオン重合性基を有し得る。成分Eとして使用されうる化合物は、低分子量化合物、すなわち約400までの分子量を有する化合物であってよいが、約400～約10,000の比較的高分子量化合物またはより高い分子量も等しく有利に使用される。本発明において使用される接着剤において使用される成分Eは、単独の化合物を含有しうるが、エポキシ基ではないカチオン重合性基を有する2種もしくはそれ以上の化合物の混合物が等しく有利に使用されうる。

【 0 0 4 4 】

本発明において、ビニルエーテルは、成分Eとして特に好ましい。適した低分子量化合物は、例えば一官能および二官能ビニルエーテルである。例としては、ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、プロピレンカーボネートプロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテルまたはブタンジオールジビニルエーテルが挙げられる。より高い価数のアルコールのジビニルエーテルも、成分Eとして使用されうる。例としては、グリセロールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノ-、ジ-もしくはトリビニルエーテル、ペンタエリトリールモノ-

ノ、ジ-、トリ-もしくはテトラビニルエーテルまたは4個を超えるOH基を有するアルコールのビニルエーテル、例えば糖アルコールのビニルエーテルが挙げられる。上記の化合物は、成分Eとしてそれぞれ使用されうるが、成分Eは等しく有利には、上記のビニルエーテルの2種またはそれ以上の混合物であってもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明において、ブタンジオールジビニルエーテルが、成分Eとして好ましく使用される。

比較的高分子量化合物が、成分Eとして使用される場合、この化合物は、好ましくは末端基または要すればポリマー主鎖への側鎖として、エポキシ基でないカチオン重合性基を有するポリマーである。本発明で使用される接着剤の成分Eとして、単独でまたはそれらの2種もしくはそれ以上の混合物の形態で好ましく使用されるこれらの化合物は、例えば本明細書で成分Dとして記載される比較的高分子量ポリオール成分から得られ得る。例えば、ビニルスチレン末端ポリマーは、OH末端ポリマーを4-スチレンイソシアネートと反応させて調製されうる。ポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールまたはポリウレタンは、OH末端ポリマーとして好ましく使用されうる。

【 0 0 4 6 】

ビニルエーテル基を有する広範囲のポリマーも調製されうる。この目的のために、OH含有ポリマーを、例えば少なくとも2倍過剰量のジイソシアネート（OH基に基づいて）と反応させる。遊離NCO基を有するこのように調製されたポリマーを、次いでヒドロキシビニルエーテルと反応させる。ビニルエーテル含有ポリマーは、OH含有ビニルエーテルを等モル量のジイソシアネートと最初に反応させ、次いで反応生成物をOH末端ポリマーと反応させて、調製されうる。本発明によれば、好ましいOH含有ビニルエーテルは、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテルおよびシクロヘキサジメタノールモノビニルエーテルである。

【 0 0 4 7 】

本発明に従って使用されうる接着剤は、20重量%までの量で成分Eを好まし

くは含有する。好ましい態様において、本発明に従って使用されうる接着剤は、成分Eを接着剤全体に基づいて例えば0.1～約10重量%の量、例えば約1～8重量%の量で含有する。

【0048】

本発明に従って使用されうる接着剤は、さらに、添加剤、例えば、促進剤、染料、顔料、充填剤、補強剤、チキソトロピー化剤、開始剤、安定剤、抑制剤またはカップリング剤を含有しうる。促進剤は、通常、重合反応を促進するのに使用される。重合反応の促進は、照射の影響下での開始反応を促進することによって、または重合自体を支持すること（すなわち、互いにそれぞれのモノマーの添加）によって行われてよい。

【0049】

添加剤は、本発明による接着剤中に、接着剤全体に基づいて、約20重量%まで、好ましくは約10重量%まで、例えば約1～8重量%または約3～5重量%の全量で存在しうる。

【0050】

本発明にしたがって使用される接着剤は、通常上記の成分を混合して調製されうる。得られる混合物は、そのような目的に通常使用される機械、例えば通常の貼合せ機械によって、接着されうるフィルムに塗布されうる。ラミネートを形成するために接着されうるフィルムへの液状接着剤の塗布が特に適している。

【0051】

ラミネートフィルムの表面に接着されうる少なくとも1つのフィルムが透明フィルムである場合、接着剤被覆フィルムがすぐに第2フィルムに積層されうる。ラミネートフィルムを次いで、重合反応（すなわち、それぞれの接着剤の架橋）が紫外線を透明フィルム側に照射することによって開始する照射ゾーンに移す。

【0052】

一体に接着されるべきフィルムが、重合開始照射に対して不透過である場合、接着剤被覆フィルムは、通常、接着面が第2フィルムに接着する前に、接着面で照射されなければならない。この製法は、接着剤の重合（すなわち、硬化工程）がまだ完全でないときに、接着剤被覆フィルムを第2フィルムに適用することを

条件とする。接着剤は、第2ウェブが固定する時間で、十分な接着を与える必要がある。

【 0 0 5 3 】

2つを超える接着層からなるラミネートを製造するために、上記の接着および貼合せ工程は、数回繰り返されうる。

接着できる材料としては、例えば紙、セルロース水和物、プラスチック、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと塩化ビニリデンのコポリマー、酢酸ビニルオレフィンのコポリマー、ポリアミド、または金属箔、例えばアルミニウム、鉛または銅が挙げられる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明をいかなる限定するものではない。

【 0 0 5 4 】

(実施例)

使用した略語：

PPG：ポリプロピレングリコール

Poly-THF：ポリテトラヒドロフラン

CAPA：ポリカプロラクトン

MDI：4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート

HBVE：ヒドロキシブチルビニルエーテル

【 0 0 5 5 】

配合例

	PPG	7.1%
	芳香族ポリエステル	39.8%
ベース脂環式	MDI	8.7%
OH末端エポキシド	脂環式エポキシド	28.9%
低分子量CAPA	CAPA	2.9%
およびビニルエーテル	ジビニルエーテル	9.1%
の使用	開始剤	3.5%
		100.0%

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 98/08193		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G59/62 C09J163/00 C08J5/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C09J C08J G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 688 804 A (THERA GES FUER PATENTE) 27 December 1995 cited in the application see abstract see page 5, line 13 - line 16 see page 5, line 22 - line 24 see page 5, line 37 - line 42 see page 9, line 57 - page 10, line 1	1,3-7
X	EP 0 620 259 A (MINNESOTA MINING & MFG) 19 October 1994 see claims 1,3-5 see page 3, line 34 - page 4, line 57 see page 5, line 17 - line 29 see page 7, line 4 - line 21 see examples 1-10	1-8
--- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 May 1999		Date of mailing of the international search report 07/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer Schlicke, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/08193

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 874 798 A (KOLESKE JOSEPH V ET AL) 17 October 1989 see column 1, line 15 - line 20 see column 3, line 48 - column 4, line 11 see column 8, line 43 - column 9, line 18 see column 15, line 46 - column 16, line 2 see column 17, line 29 - line 43	1,3-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/08193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0688804 A	27-12-1995	DE 4421623 A	04-01-1996
EP 0620259 A	19-10-1994	CA 2115888 A	16-10-1994
		JP 6306346 A	01-11-1994
US 4874798 A	17-10-1989	CA 1243147 A	11-10-1988
		EP 0119425 A	26-09-1984
		JP 1493489 C	20-04-1989
		JP 59147018 A	23-08-1984
		JP 63040442 B	11-08-1988

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンター・ヘンケ

ドイツ連邦共和国デー41470ノイス、エ
スペンシュトラーセ34番

(72)発明者 ミヒャエル・ドロブニク

ドイツ連邦共和国デー40627デュッセル
ドルフ、アム・ヴァイヤースベルク80番

Fターム(参考) 4J036 AD08 AJ09 AJ12 AK03 DB02

EA01 FB10 FB11 GA22 GA24

HA02 JA06

4J040 EA002 EC061 EC081 EC211

EC221 EC261 EC281 ED022

ED102 EE022 EE032 EF001

EF002 EK051 EL022 FA031

FA041 FA061 FA171 GA05

GA11 GA13 GA24 GA29 HB06

HB11 HB44 HD18 HD24 HD39

HD40 JB08 KA13 LA01 LA05

LA06 LA08 NA08 PA32